

BEST AVAILABLE COPY

C)

**BORON COMPOUNDS****Publication number:** JP2001131185**Publication date:** 2001-05-15**Inventor:** MIYATA SEIZO; TO SHIYODO; SUZUKI HIRONORI**Applicant:** MYATA SEIZO; TO SHIYODO; SUZUKI HIRONORI**Classification:**

- international: **C07F5/02; H05B33/14; C09K11/06; C07F5/00;  
H05B33/14; C09K11/06; (IPC1-7): C09K11/06;  
C07F5/02; H05B33/14**

- european:

**Application number:** JP19990352166 19991105**Priority number(s):** JP19990352166 19991105**Report a data error here****Abstract of JP2001131185**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To increase the degree of freedom in the material design, for example, the selectivity of ligands and selectivity of metals more than in the case of conventional organometallic complex. **SOLUTION:** Boron is allowed to react with ligands of an organic compound to form a complex. This compound and a metallic element different from boron or a halogen element are used to produce a salt of the metallic element and the halogen atom. As necessary, a polymer bearing a prescribed recurring units, a polymer substance of high molecular weight or a gigantic molecular-weight body can be produced. Thus, materials having the ligands of different numbers can be synthesized and a plurality of different kinds of metals and halogens form the salts whereby the effect of the mutual actions between the metals and the organic ligands can be controlled more broadly and the degree of freeness can be rapidly increased in the material designs.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-131185

(P2001-131185A)

(43) 公開日 平成13年5月15日 (2001.5.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 F 5/02		C 0 7 F 5/02	C 3 K 0 0 7
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 4 H 0 4 8
33/22		33/22	B
			D
// C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0
		審査請求 未請求 請求項の数 4	書面 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-352166

(22) 出願日 平成11年11月5日 (1999.11.5)

(71) 出願人 591004733

宮田 清蔵

東京都保谷市下保谷3丁目18番26号

(71) 出願人 599173608

陶 結堂

東京都府中市天神町3丁目13番1号202号  
室

(71) 出願人 599173619

鈴木 宏典

茨城県水戸市見川5丁目3番2号

(72) 発明者 宮田 清蔵

東京都保谷市下保谷3丁目18番26号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホウ素化合物

(57) 【要約】

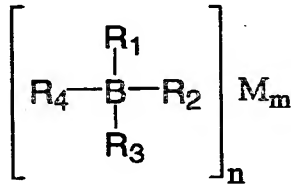
【課題】従来の有機金属錯体よりも、配位子の選択性や、金属の選択性などの、材料設計の自由度を向上する。

【解決手段】ホウ素が有機化合物の配位子と錯体を形成し、この化合物とホウ素とは異なる金属元素またはハロゲン元素との塩を形成した化合物を合成した。場合によっては一定の繰り返し単位を持つ多量体、高分子量体、巨大分子のときもある。これによって、異なる数の配位子を持つ材料を合成でき、異なる複数種類の金属又はハロゲン元素と塩を形成するために金属と有機配位子間の相互作用の効果をより幅広く制御できることになり材料設計の自由度を飛躍的に向上させることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記的一般式〔1〕で示されることを特徴とする、ホウ素の4配位子化合物。

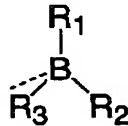
【化1】



式中、Bはホウ素であり、 $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なっても良く、少なくともひとつは $\sigma$ 、 $\pi$ などの共役をもつ有機化合物である。Mは金属、または分子、原子、イオン、カチオンである。n、mは整数である。

【請求項2】下記的一般式〔2〕で示されることを特徴とする、ホウ素の3配位子化合物。

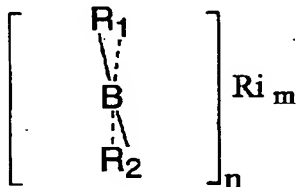
【化2】



式中、Bはホウ素であり、 $R_1 \sim R_3$ は同一でも異なっても良く、少なくともひとつは $\sigma$ 、 $\pi$ などの共役をもつ有機化合物である。点線は配位していることを示す。

【請求項3】下記的一般式〔3〕で示されることを特徴とする、ホウ素の2配位化合物。

【化3】



式中、Bはホウ素であり、 $R_1 \sim R_2$ は同一でも異なっても良く、少なくともひとつは $\sigma$ 、 $\pi$ などの共役をもつ有機化合物である。n、mは整数である。Riは、原子又は分子、イオン、アニオンである。点線は配位していることを示す。

【請求項4】一般式〔1〕～〔3〕の少なくとも一つの構造の一部を骨格に持つ、多量体、高分子量体、共重合体または巨大分子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明時の属する技術分野】本発明は、各種の有機膜に好適に用いられる新規なホウ素化合物に関する。

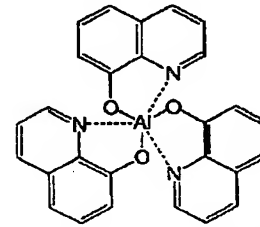
【0002】

【従来の技術】近年、有機分子の薄膜化を通じて新しい機能素子を実現しようと言う試みが活発化しており、例

えば蒸着法により形成した有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子やその他の光学素子の研究が活発化している。このような有機薄膜素子に用いられる有機分子の中でも、有機金属錯体は固体状態で蛍光を発生し、また優れた電荷輸送能を有することから、有機EL素子や電子写真用有機感光体、有機太陽電池、光起電力素子等に広く応用されている。具体的には、下記的一般式〔4〕で示されるアルミキノリノリール錯体を用いた有機EL素子、太陽電池等が報告されている。

10 【0003】

【化4】



20 【0004】ところで、上述した有機薄膜素子においては、薄膜時の電荷輸送能はもとより、製膜性、製膜後の安定性、耐熱性が、要求される。また、有機EL素子の発光材料として用いる場合は発光能が要求される。この発光色や、電荷輸送能は、中心金属または、配位子によって大きく左右されるため、分子設計時において、中心金属や、配位子の選択は非常に重要である。

【0005】しかしながら、これまで前述した一般式〔4〕に示すようなアルミニウム金属錯体に代表される金属錯体は、配位数が固定される場合が多く、分子設計時の自由度が制限されており新規材料開発の妨げとなっていた。

30

【0006】また、一般式〔4〕に代表される従来の金属錯体は、1種類の中心金属に配位していた。

【発明が解決しようとする課題】

【0007】上述したように、従来の有機金属錯体では、配位数が限定されているために良好な電荷輸送材料、発光材料ではなかった。本発明の目的は、中心金属にホウ素を用いることにより、配位子の選択性を向上し、他金属との配位まで可能とすることにより材料設計の自由度の向上させ、好適な材料を開発することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】上記課題を達成するためになされた本発明は上記一般式〔1〕～〔3〕に代表された新規なホウ素化合物である。

【0009】すなわち、本発明のホウ素化合物は、一般式〔1〕に示されるようにホウ素の有機化合物と形成した錯体と、1又は複数個の異なる金属元素または、分子、イオン、カチオン、原子、高分子との塩を形成した構造をとる。

50 【0010】もしくは、一般式〔2〕に示される構造を

取り、ホウ素を中心金属として持ち、有機化合物と錯体を形成する。

【0011】もしくは、一般式〔3〕に示される構造を取りホウ素と有機化合物で形成した錯体と、1または複数の負イオン、原子、分子、アニオンまたは高分子との塩を形成した構造を取る。

【0012】場合によっては一般式〔1〕～〔3〕の少なくとも一つの構造の一部を有する、一定の繰り返し単位を持つ多量体、高分子量体、巨大分子として存在する。

【0013】本発明のホウ素の化合物とすることによって、上記一般式〔1〕～〔3〕によって示されるように異なる数の配位子を持つ材料を合成できると共に、異なる複数種類の金属、またはイオン、分子、原子、高分子と錯体を形成するために金属と有機配位子間の相互作用の効果をより幅広く制御できることになり材料設計の自由度を飛躍的に向上させることができる。

【0014】本発明のホウ素化合物においては、一般式〔1〕～〔3〕に示されるR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>の配位子は、中心金属と相互作用して電荷（正孔、または電子）の授受に関わることでできる構造をとる。配位子は分子構造の一部に少なくとも一つの共役を持つ炭素数、1～150の非置換又は置換アルキル基、炭素数6～150の非置換又は置換アリール基、非置換又は置換ヘテロ環基、またはシリコン化合物が例示される。配位子は好ましくは、炭素数1～150のメタン、エタン、プロパン、ブタンなどの非置換又は置換の飽和アルキル基、エチレン、プロペン、ブテン、アセチレン、などの炭素数1から150の非置換又は置換の不飽和アルキル基、シクロペンタン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタンなどの環状炭化水素、キノリノール、及びメチルキノリノール、スルホキノリノール、ジクロロキノリノール、ジフルオロキノリノール、ジヨードキノリノール、ジブロモキノリノール、チオオキシシ、セレンオキシシなどのキノリノール誘導体、ジヒドロキシアゾベンゼン、トリヒドロキシアゾベンゼン、モルダントブルー31、エリオクロムレッドB、スーパークロムガーネットY、フェノールアゾナフトール、など例示されるアゾ化合物、モーリン、フラボノール、フスチン、トリヒドロキシフラボラン、ケルセチンなどのフラボノイド誘導体、サリチリデン-*o*-アミノフェノール、2-ヒドロキシ-5-スルホアニリン-N-サリチリデン、2-ヒドロキシ-5-メチルベンズアルデヒド-チオセミカルバゾン、2-ヒドロキシ-5-クロロベンズアルデヒド-チオセミカルバゾン代表されるアゾメチン化合物、ジアミノナフタレン、フェニレンジアミン、ジアミノナフタレン、ジアミノベンジジン、などのアミノ化合物、ロータミンB、ロータミン3B、ロータミンS、アクリジンレッド、チオプロミン、ブラビオシン、などのカチオン染料、フルオレセイン、エオシン、エリスロシ

ンなどのアニオン染料、アミノヒドロキシアントラキノ、キニザリン、テトラヒドロキシアントラキノ、ジアミノニトロアントラキノなどのアントラキノ及びその誘導体、サリチル酸、ベンゾチアゾール、ニトロナフチルアミン、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ベリレン、シクロペンタジエン、ベンザイン、チアジアゾール、ピリダジン、ビペラジン、ピロリジン、ピラゾリン、オキサゾール、トリアゾール、フラン、ピラン、ジオキサン、ピリミジン、トリアジン、ピラロジン、ジオキソラン、チアゾール、モルフォリン、ピラジン、トリチアン、ノルボラン、ベンゾフラン、ベンズイミダゾール、チノリン、フルオレン、フェナンチロリン、アダマンタン、インドール、インデン、ベンゾチアソール、イソキノリン、キノキサリン、ジベンゾフラン、フェナントレン、フェナンチアジン、ピレン、チオナフタレン、プリン、クマリン、アズレン、カルバゾール、フラボン、ピロール、ベンゾピリジン、アジリジン、ピラロール、イミダゾール、オキサジアゾール、アクリジン、キノリン、ベンゾキノリノール、アクリジン、フェナントレン、チオフェン、ピチオフェン、ジエーテ、フェニレンビニレン、ヘリセン等でありこれらの誘導体も含む。これら配位子及び、配位数を選択することによって、電子物性や光物性、発光特性を制御することが可能であるため、目的とする材料特性を選択することが非常に容易になる。例えば、配位子に電子供与性の強い配位子を配位させれば正孔輸送能を有する分子が得られる。

【0015】本発明におけるホウ素化合物は、その構造中に、ホウ素以外の金属または、分子、原子、イオン、高分子Mを含む場合がある。好ましくは、ホウ素の有機化合物とMが結合を有し、より好ましくは電気的な結合を取る。ホウ素の有機化合物と金属Mは必ずしも1:1で結合するとは限らず、1対複数、複数対1、複数対複数で結合する場合もある。具体的にははLi、Na、K、Rb等のアルカリ金属、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Raなどのアルカリ土類金属、C、Si、Al、Znに例示される典型元素、Mn、Fe、Cd、Cu、Au、Ag、Sn、Ge、などに例示される遷移元素、Eu、Tb、などに代表されるランタノイド、アンモニア、アニリン、エチルアミン、ジエチルアミン、ジフェニルアミン、ジフェニルグアニン、テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアミン類、ビペリジン、ピリジン、ブチルアミンなどである。

【0016】本発明におけるホウ素化合物は、その構造中にR<sub>i</sub>で示される1または多価の負イオンの原子または分子で、具体的にははF、Cl、Br、I等のハロゲン属元素、キ酸、酢酸、硝酸などの1価の負イオン、蔞酸、アジピン酸、フタル酸などに代表されるダイカルボン酸や硫酸などの2価の負イオン、1, 3, 5-トリカルボン酸、リン酸などに代表される3価の負イオンであ

る。アミノ酸、などもあげられる

【0017】本発明のホウ素化合物の有機薄膜を形成する方法としては、スピンコート法、キャスト法、蒸着法、LB法、水面展開法、電界法などの通常の製膜法を採用することができる。このうち、蒸着法は簡便で、有機薄膜の積層体形成に適しており、特に好ましい。このような有機薄膜の厚さは、通常作成される素子の特性に応じて適宜設定されるが、0.1nm～10マイクロメートルから適宜選択できる。

【0018】さらにこれら、有機薄膜を形成する場合、膜の安定化を目的として高分子材料を添加含有せしめることができる。ただし本発明のホウ素化合物が本来有する物性を発揮させるためであれば、含有量を適宜調整できる。

【0019】さらに、本発明のホウ素化合物の本来有する物性を補助する目的で、添加剤を添加含有せしめることができる。しかしこの場合は、本発明のホウ素化合物の性能を損なわない目的で50%以下が好ましい。

【0020】さらに、本発明のホウ素化合物の本来有する物性を補助する目的で、本発明のホウ素化合物を低分子材料中に添加含有せしめることができる。しかしこの場合は、本発明のホウ素化合物の性能を損なわない目的で50%以下が好ましい。

【0021】本発明のホウ素化合物を用いて、有機薄膜素子を作成する場合は、基本的に上記製膜法により形成された有機薄膜を単層で利用できるが、様々な機能を有する有機もしくは無機もしくは複合材料薄膜を積層することにより、高度な複合機能を有する素子を実現することが可能である。以下に本発明のホウ素化合物を用いて作成した有機薄膜素子の構造及び動作原理を簡単に説明する。

#### 有機EL素子

【0022】蛍光色素を含む発光層と正孔輸送層もしくは電子輸送層の2層構造又は正孔輸送層と電子輸送層間に発光層を有する3層構造あるいはそれ以上の多層構造からなる有機薄膜の積層構造を、少なくとも片方は透明電極である2つの電極で挟んだ構造を有することを特徴とする。いずれの場合も電子及び正孔が発光層に注入され、再結合し発光する。電子輸送層、及び正孔輸送層は注入効率、再結合効率を増大させる働きを有する。

#### 蛍光材料

【0023】光、熱、電場、電子などの外部からの様々な刺激により、ルミネッセンスを発する。ここでいう、蛍光材料は、蛍光と燐光両方の意味をもつ。純物質で用いる場合と、溶媒や固体などに混合して用いる場合がある。

#### 太陽電池

【0024】光を吸収して、電子と正孔を生じる色素を含む電荷発生層を正孔輸送層もしくは電子輸送層と積層した2層構造、または正孔輸送層と電子輸送層の間に

電荷発生層を積層した3層構造、あるいはそれ以上の積層構造をとる。これらの有機層を、少なくとも一方が光を透過する程度に透明である2つの電極で挟んだ構造を有することを特長とする。いずれの場合も電荷分離が生じ、光電変換効果が生じる。

#### 光電変換素子

【0025】光を吸収して、光電子を生ずる色素を含む有機層を、電極などで挟んだ積層構造をとる。電極の少なくとも一方が光を透過する程度に透明である2つの電極で挟んだ構造を有することを特長とする。

#### 電子写真用有機感光体

【0026】金属または導電性物質の上に、光を吸収して電子と正孔を生じる色素を含む電荷発生層と正孔または電子を輸送する電荷輸送層を積層した2層構造をとる。コロナ放電によりその表面に均一に電荷を与え、画像露光より生じるに光伝導により電荷の一部を導電物質上に逃がし、表面に電荷潜像を作る。次に反対電荷をもつトナーを散布して潜像部に吸着させて現像を行ない、これを紙に転写し、加熱定着することによって画像を得る。

#### 非線形光学素子

【0027】基板上の薄膜、もしくは単独で薄膜とし単独で用いる場合もあるが、2層あるいはそれ以上を積層した多層膜、もしくは2種類以上の物質を光の伝搬方向に交互に並べた薄膜、もしくは同じ物質で処理の状態の異なる物質を並べた薄膜、にレーザー光などの強い光を照射することにより、光の強度の2乗あるいは3乗、それ以上の高次に比例した分極がおこり、入射光の角振動数の2倍あるいは3倍のあるいはそれ以上の高調波をうる。光変調器、電気光学素子、フォトリフラクティブ素子などにも応用できる。

#### 光増幅素子

【0028】入射光に応答する色素を含む層を少なくとも一つ有する有機薄膜を、一層もしくは複数層積層した構造を取る。その有機層を、電極又は鏡で挟んだ構造を取る。ただし、一方は透明である場合もある。鏡は、半透明、もしくはブラッグミラーなどを用いる場合もある。これにより、入射された光エネルギーを電気、光などのエネルギーを利用することで増幅する素子。

#### 【0029】

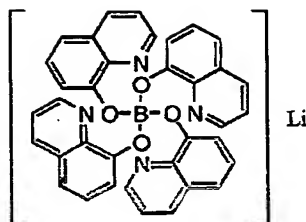
【実施例】以下本発明の実施例として実施例1、2に本発明の合成例。実施例3、4に本発明のホウ素化合物を用いて有機EL素子を作成した例を示す。

#### 実施例1（合成）

【0030】水素化ホウ素リチウムと8-キノリノールを反応させた。反応によって生成することで析出する物質を濾過した。濾過物質をソックスレー還流法を用いて精製することによって下記構造式〔5〕で示されるホウ素化合物を得た。図1にプロトンNMRスペクトルを示す。図2にカーボンNMRを示す。

【0031】

【化5】

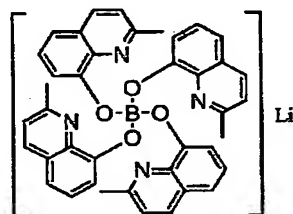


## 実施例2（合成）

【0032】水素化ホウ素リチウムと2-メチル8-キノリノールを反応させた。反応によって生成することで析出する物質を濾過した。濾集物質をソックスレー還流法を用いて精製することによって下記構造式【6】で示されるホウ素化合物を得た。図3にプロトンNMRスペクトルを示す。図4にカーボンNMRを示す。

【0033】

【化6】



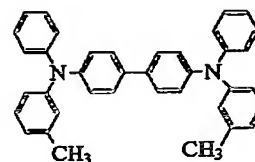
## 実施例3（有機EL素子）

【0034】ITOガラスの上に、正孔輸送層として下記構造式【7】で示されるトリフェニルアミン誘導体と構造式【8】で示されるポリビニルカルバゾールの1：1溶液をスピンコートし、電子輸送層兼発光層として構造式【5】で示されるホウ素化合物を真空蒸着して2層型の素子を作成した。各層の厚さは50nm、60nmである。この後この有機薄膜上に、マグネシウムと銀の合金（体積比10：1）よりなる面積0.13cm<sup>2</sup>の電極を15個作成して本実施例の有機EL素子を作成し

た。

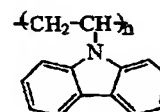
【0035】

【化7】



10 【0036】

【化8】



## 実施例4（有機EL素子）

【0037】構造式【5】で示されるホウ素誘導体を用いる代わりに、構造式【6】で示されるホウ素誘導体を用いた有機EL素子も作成した。いずれの素子も、青色に発光し高い輝度と効率、長い寿命が得られた。

20

【発明の効果】以上詳述したように本発明のホウ素化合物によれば良好な素子を作成することができる。しかも、分子設計の自由度は非常に高くなり、材料選択の幅が広がる。従って本発明のホウ素化合物を用いれば、多くの用途に対応した素子作成が可能であり、その工業的価値は非常に大きいものがある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 構造式【4】で示されるホウ素化合物のプロトンNMRスペクトルを示す図

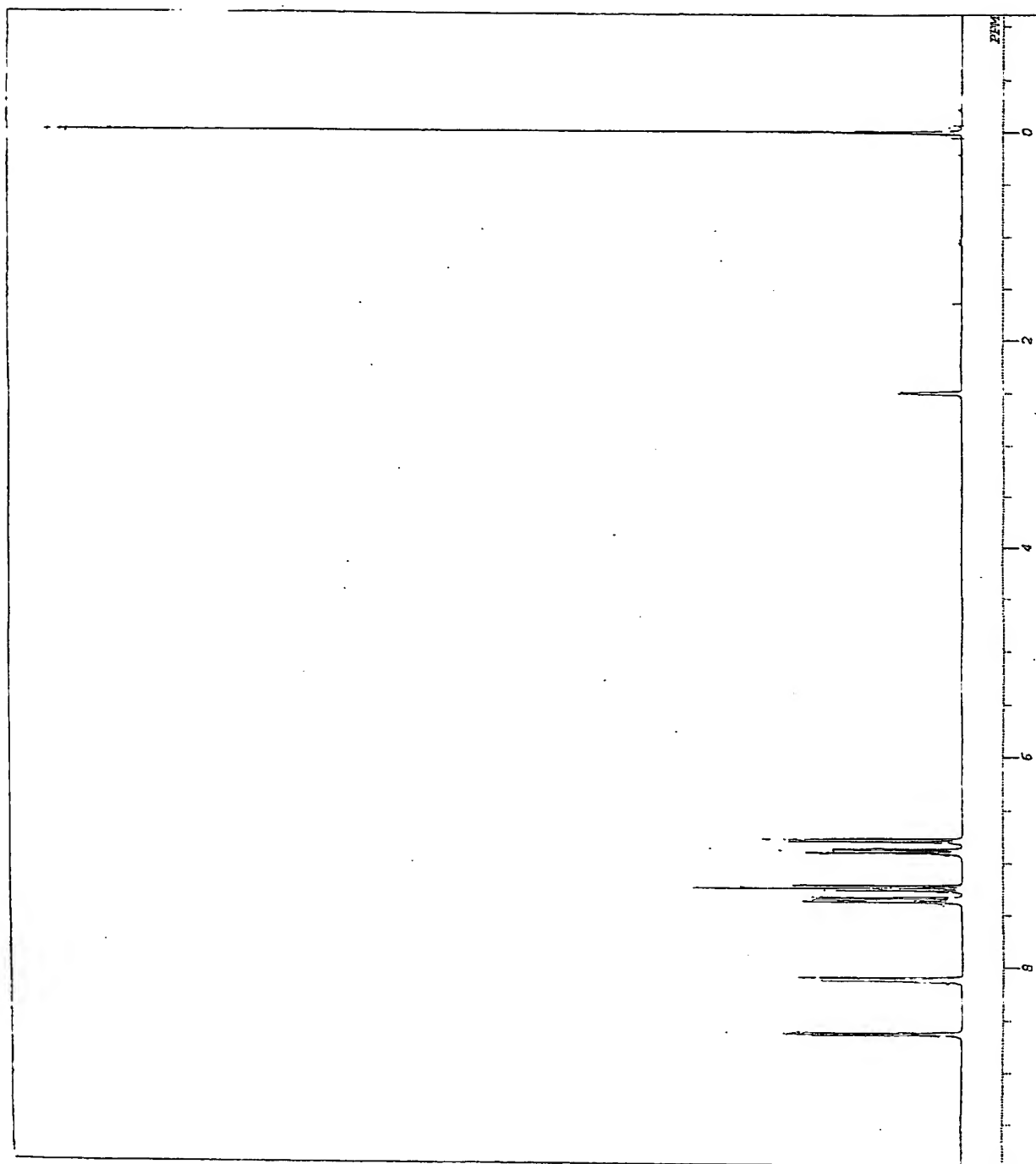
30

【図2】 構造式【4】で示されるホウ素化合物のカーボンNMRスペクトルを示す図

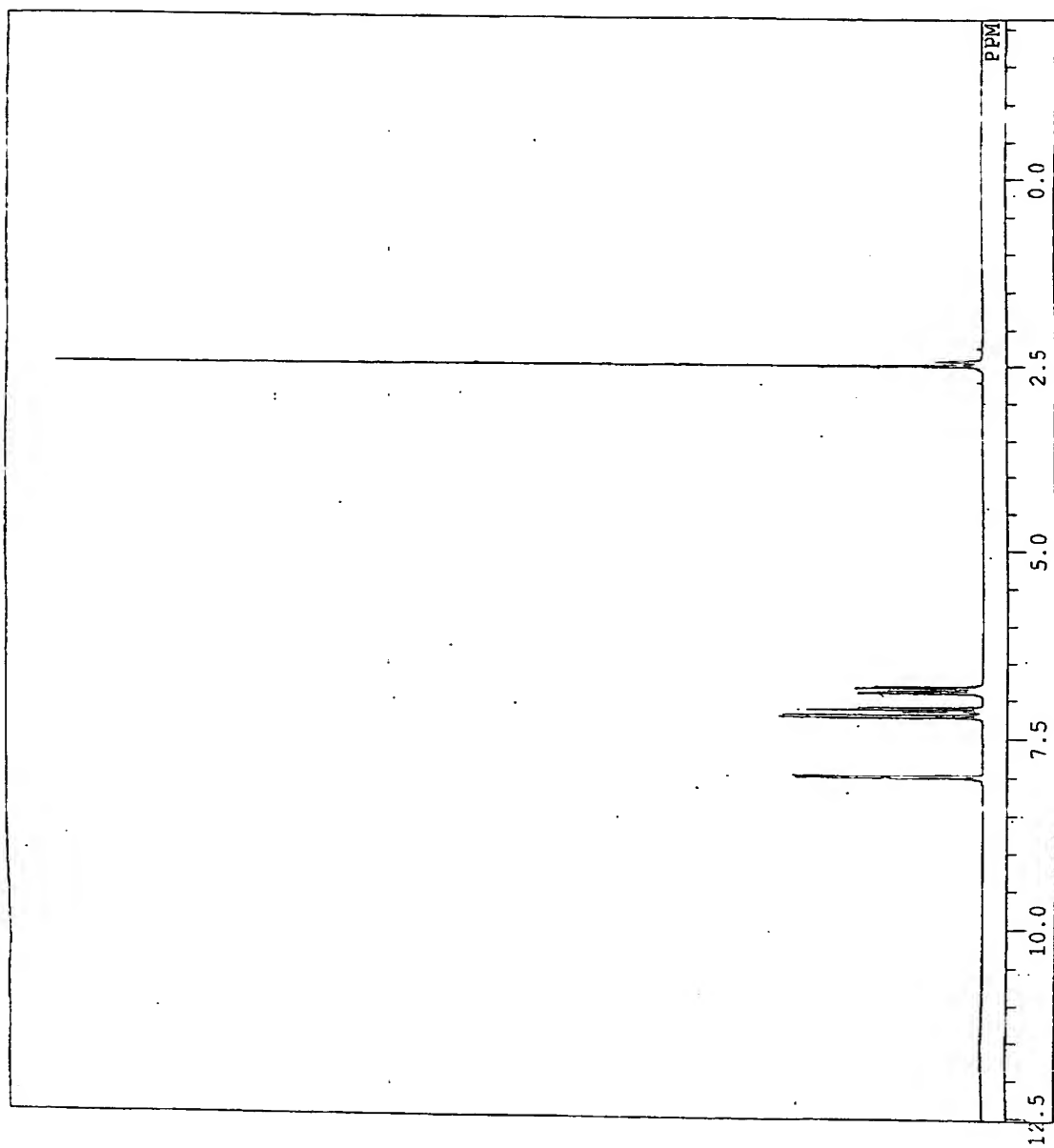
【図3】 構造式【5】で示されるホウ素化合物のプロトンNMRスペクトルを示す図

【図4】 構造式【5】で示されるホウ素化合物のカーボンNMRスペクトルを示す図

【図1】

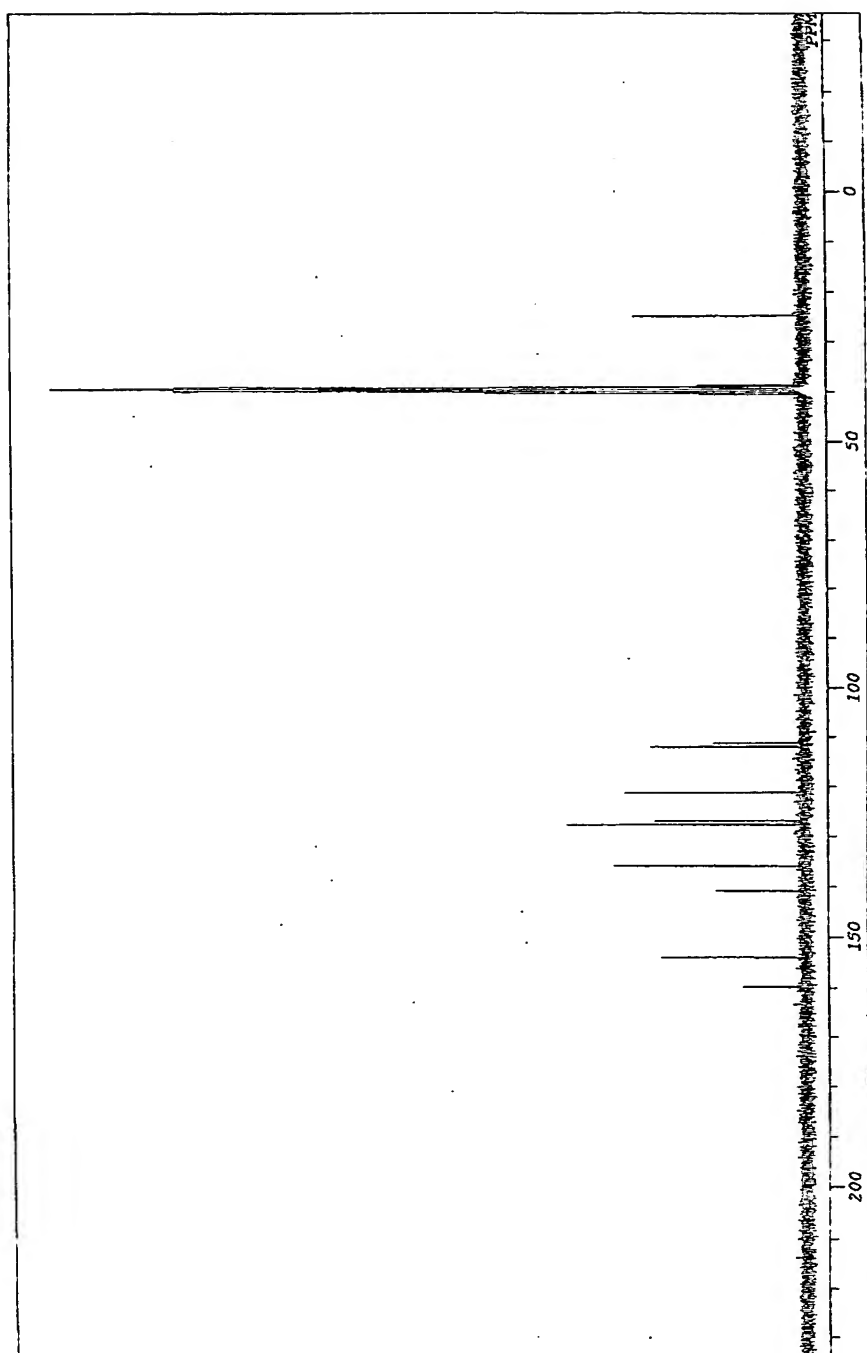


【図2】

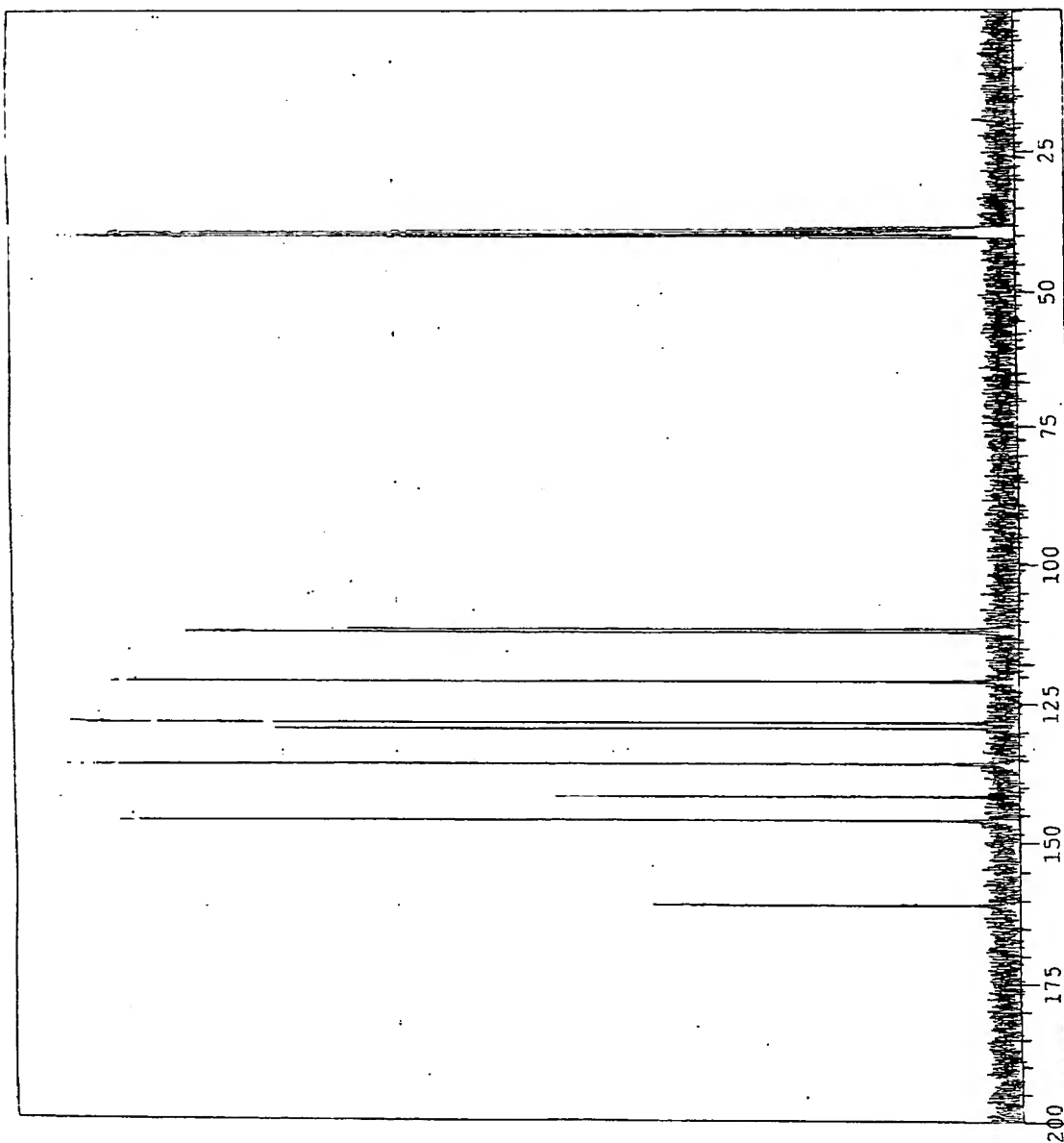




【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 陶 緒堂  
東京都府中市天神町3丁目13番1号202号  
室  
(72)発明者 鈴木 宏典  
茨城県水戸市見川5丁目3番2号

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB03 AB04 CA01  
CB01 DA00 DB03 EB00 FA01  
4H048 AA01 AB92 AB99 VA20 VA32  
VA50 VA51 VA75 VB10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**